Über
einige Anhydroverbindungen
aus
Aldehyden und primären Aminen
(Schiff'sche Basen).

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

ACAD. LOHD RAT. BIBL.

vorgelegt von

Friedrich Kless
aus Dillingen.

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juni 1903.

Erlangen.
K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Junge & Sohn.
1903.

171

Dem Andenken

meiner lieben, guten Mutter

in Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet.

Einleitung.

Die Herren Prof. Dr. W. v. Miller und Dr. Plöchl kamen in ihrer Arbeit über Aldehydgrün[1]) zu der Ansicht, dass diese geschwefelte Basis durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff an die im typischen Aldehydgrün vorhandene doppelt gebundene Kohlenstoffstickstoffgruppe entstanden sei.

Da das Aldehydgrün als eine sehr komplizierte Schiff'sche Basis anzusehen ist, so wollten die beiden Forscher die dort beobachtete Anlagerungsfähigkeit an den einfachsten Schiff'schen Basen[2]) erproben, unter welchen man alle Anhydroverbindungen aus Aldehyden, Ketonen und primären Aminen zusammenfasst.

Diese Schiff'schen Basen zeichnen sich durch eine grosse Reaktionsfähigkeit aus, denn es ist ihnen der Besitz der Gruppe $\begin{matrix} \\ R \end{matrix}\!\!>\!\!C{=}N-$ charakteristisch, die in chemischer Hinsicht sehr nahe der Aldehydgruppe $\begin{matrix} \\ R \end{matrix}\!\!>\!\!C{=}O$ steht.

Diese chemische Ähnlichkeit beider Atomgruppen äussert sich, wie v. Miller und Plöchl dargetan

---

[1]) B. B. 24, 1700.

[2]) H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 131, 118; Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 343; Ann. Chem. Pharm. 140, 92; 148, 330; 201, 355; 210, 114; B. B. 9, 830; Ann. Chem. Pharm. 210, 118.

haben, namentlich in der Anlagerungsfähigkeit einfacher Körper, wie Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Blausäure, Natriumbisulfit und ferner in der leichten Polymerisation und Kondensation, welche die beiden Körperklassen unter gewissen Umständen unter sich eingehen.

Vereinzelte Fälle[1]) derartiger Anlagerungen an Schiff'sche Basen sind in der Literatur allerdings schon bekannt gewesen; es fehlte ihnen indes der Zusammenhang, weshalb sie nicht zu allgemeinen theoretischen Schlussfolgerungen Veranlassung geben konnten.

Das Verdienst von Prof. v. Miller und Dr. Plöchl[2]) beruht auf der Erkenntnis der Tatsache, dass die Anlagerungsfähigkeit speziell für Blausäure eine allen Schiff'schen Basen zukommende, also charakteristische Eigenschaft ist.

Als einzige Ausnahme wurden die Brenztraubensäurederivate gefunden.

Die hiedurch entstehenden Anlagerungsprodukte sind Nitrile, die sich in zum Teil sehr interessante Säureamide und Säuren überführen lassen.

Selbstverständlich wurde bei dieser Gelegenheit von den beiden Forschern nicht versäumt, die erhaltenen Kondensationsprodukte selbst, also die sog. Schiff'schen Basen einer nochmaligen gründlichen Untersuchung zu unterwerfen, wodurch auch viele von H. Schiff irrig angegebenen Verhältnisse richtig gestellt wurden.

---

[1]) O. Fischer u. seine Schüler Ann. Chem. Pharm. 241, 328; Erlenmeyer B. B. 21, 149; Plöchl B. B. 23, 2118; Haarmann, B. B. 6, 348; Cech B. B. 11, 246; Plöchl B. B. 14, 1139.

[2]) v. Miller u. Plöchl B. B. 25, 2020.

Ihre ausgedehnten Versuche haben gezeigt, dass zumal die Anilverbindungen der Fettaldehyde gewöhnlich in polymeren Formen erhalten werden, indes unter geeigneten Reaktionsbedingungen sich auch in der einfachen Form darstellen lassen.

Unter diesen polymeren Formen herrschen wiederum kompliziertere Verhältnisse, als man anzunehmen geneigt wäre.

Während das polymere Anhydroformaldehydanilin und Anhydrovaleraldehydanilin Multipla der einfachen Molekel sind und, wie ihre Reaktionen lehren, leicht in diese gespalten werden können, zeigen die polymeren Anilverbindungen des Acet- und Propylaldehyds hingegen die Eigenschaften sekundärer Basen.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoultschen Methode ergab für das polymere Anhydroformaldehydanilin die dreifache Formel, für die anderen polymeren Formen die doppelte.

Was die Anilverbindungen der aromatischen Aldehyde anbetrifft, bei denen man nach den Untersuchungen von Miller und Plöchl als Typus das Benzylidenanilin annehmen konnte, ist es nunmehr Otto Schwab[1]) gelungen, wenigstens für das Salicylaldehydanilin die erste aromatische bimolekulare Schiff'sche Base zu gewinnen.

Als eine sehr wichtige Reaktion der Schiff'schen Basen, die aus fetten Aldehyden und primären aromatischen Aminen entstehen, ist die Umwandlung in Chinolinderivate zu erwähnen.

Diese Resultate wurden aus vielen Versuchen ge-

---

[1]) B. B. 34, 839.

wonnen, von denen sich die von mir angestellten mit je einem Vertreter der Homologen des Anilins, der substituierten Aldehyde und der Amine polycyklischer Kohlenwasserstoffe befassten. Die nachfolgende Abhandlung wird zeigen, dass sowohl das einfache Kondensationsprodukt aus Benzaldehyd und einem Homologen des Anilins — p-Toluidin — als auch das aus Anilin und einem in Orthostellung hydroxylierten Aldehyd — Salicylaldehyd — nach dem Typus des Benzylidenanilins gebildet ist.

Als Vertreter eines Amins polycyclischer Kohlenwasserstoffe habe ich β-Naphtylamin auf einen Aldehyd der Fettreihe — Acetaldehyd — einwirken lassen und gefunden, dass neben der einfach molekularen Form auch eine doppelt molekulare Form existiert, die indes nicht sekundärer, sondern bitertiärer Natur ist.

Das Vorhandensein des doppelt gebundenen C=N-Paares in den Schiff'schen Basen macht die Existenz von stereoisomeren Formen möglich, wobei die Ursache der Isomerie nach der von Hantzsch und Werner[1]) zuerst aufgestellten und begründeten Theorie der Stereochemie des Stickstoffs in einer verschiedenen räumlichen Anordnung der an das N-Atom gebundenen Gruppen in Bezug auf dieses Atom selbst zu suchen ist.

Es wurde infolgedessen von Herrn Prof. Dr. W. v. Miller und Dr. Plöchl nicht unterlassen, nach diesen Isomeren zu fahnden.

Die verschiedensten Forscher haben sich schon vergeblich abgemüht, solch stereoisomere Formen bei Anilverbindungen zu finden. Dies erklärt sich auch aus den äusserst empfindlichen Bedingungen, an welche

[1]) B. B. 23, 11; 24, 3511; 25, 2164; 23, 567.

die Existenz isomerer Formen gerade der Schiff'schen Basen geknüpft ist.

Und es ist auch von allen bislang untersuchten Fällen nur beim Äthylidenanilin[1]) gelungen, die Existenz zweier raumisomeren Körper zu konstatieren. Beim Benzyliden-p-toluidin[2]) konnten A. Hantzsch und Otto Schwab wenigstens Andeutungen von Isomerie nachweisen; die hierbei erhaltenen zwei Modifikationen gehen äusserst leicht ineinander über und unterscheiden sich fast nur durch die Verschiedenheit ihrer Schmelzpunkte.

Was die molekulare Struktur dieser beiden Isomeren anbetrifft, so stellt man sich vor, dass bei der einen alle drei Valenzen des Stickstoffs in einer Ebene liegen, so dass also die Verbindung in Bezug auf das Stickstoffatom symmetrisch ist; bei der anderen hingegen sollen von den drei Affinitäten nur zwei in einer Ebene liegen, die dritte hingegen aus derselben verschoben sein, so dass also ein asymmetrischer Stickstoff erzeugt wird. Dies letztere kann man sich auch wohl verdeutlichen, indem man die drei Valenzen in Richtungen wirken lässt, die von irgend einer Ecke eines Tetraeders ausgehend nach den drei übrigen Ecken verlaufen.

Ich wurde beauftragt, die Isomere zum Benzyliden-p-toluidin und zum Äthyliden-β-naphtylamin zu suchen.

Indes die peinlichste Untersuchung lieferte, wie in allen anderen Fällen, mit Ausnahme des oben angeführten, so auch bei mir ein negatives Resultat.

Von diesen Tatsachen ausgehend, haben nun die

---

[1]) B. B. 27, 1296.

[2]) B. B. 34, 824.

beiden erwähnten Forscher gezeigt, dass die Konfiguration der Anilverbindungen mit indifferenten Kohlenwasserstoffradikalen als eine symmetrische anzusehen ist; und überdies waren sie in den Stand gesetzt, gewisse Gesetzmässigkeiten über das Blausäureanlagerungsvermögen von Verbindungen mit doppelt gebundenem C=N-Paar zu konstatieren.

Meine auf Wunsch des Herrn Prof. Dr. W. v. Miller unternommene Untersuchung gliedert sich also in das Studium der Einwirkung von

1. Benzaldehyd auf p-Toluidin.
2. Salicylaldehyd auf Anilin.
3. β-Naphtylamin auf Acetaldehyd.

Nach genauer Präzisierung der Darstellung und nach Untersuchung der erhaltenen Kondensationsprodukte wurde deren Anlagerungsfähigkeit für Blausäure gezeigt und die erhaltenen Nitrile sowie deren Verseifungsprodukte näher charakterisiert.

Nur beim zweiten Teil der mir zugewiesenen Arbeit wurde von der näheren Untersuchung der Verseifungsprodukte Abstand genommen, da dieselben amorphe Körper darstellen und trotz wiederholter Versuche nur in äusserst schlechter Ausbeute erhalten werden konnten.

I. Teil.

Kondensation von Benzaldehyd und p-Toluidin.

Darstellung von Benzyliden-p-toluidin, $C_6H_4 \cdot (CH_3) \cdot N = CH \cdot C_6H_5$.

H. Schiff[1]) hat bei der Einwirkung des Benzaldehyds auf p-Toluidin bei 100° C. ein gelbes Öl erhalten, das bei der Reinigung eine gelblich kristallinische Verbindung lieferte und von ihm Dibenzylenditolamin benannt wurde.

$$N_2 \left\{ \begin{matrix} C_7H_6 \\ C_7H_6 \\ 2C_7H_7 \end{matrix} \right. = C_{28}H_{26}N_2$$

Von dieser Verbindung gibt er an, dass sie unter 100° C. schmelze, sich nicht mit den Chlormetallen verbinde und keine basischen Eigenschaften besitze; indes lasse sie sich in eine wirkliche Basis verwandeln, wenn man sie einen Tag lang im verschlossenen Rohr auf 160° C. erhitze. Diese wirkliche Basis schmelze erst bei 120—125° C. und verbinde sich mit stärkeren Säuren sowie auch mit Metallchloriden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 140, 96.

Ich brachte äquimolekulare Mengen von Benzaldehyd und p-Toluidin zusammen. Hierbei trat Erwärmung ein, wobei die Ausscheidung von Wassertröpfchen sich bemerkbar machte.

Um die Reaktion zu beschleunigen, eventuell zu vervollständigen, erhitzte ich das Gemenge auf dem Wasserbade. Nach ungefähr einer Stunde hatte sich neben obenerwähnter Wasserausscheidung ein gelbes Öl gebildet, das alsbald kristallinisch erstarrte.

Die strahlig kristallinische Masse wurde behufs Entfernung des anhaftenden Wassers und des grössten Teils des überschüssigen Benzaldehyds auf einem mit Eis gekühlten Trockenteller fein zerrieben.

In diesem erhaltenen Produkt liegt die gewünschte Basis vor.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren tritt sofort intensiver Geruch nach Benzaldehyd auf; es findet also Rückzersetzung statt.

Wasser und Alkalien dagegen ergeben bei kurzem Kochen diese Spaltung in die Komponenten nicht oder nur teilweise.

Aus Petroläther kristallisiert die Base in bis zu 2 cm grossen, dendritisch verzweigten Kristallen, oft aber auch in warzenförmigen Aggregaten.

Sie bildet einen gelblichweissen Körper, der bei 33° C. zu einem schwach gelb gefärbten Öl schmilzt.

Sie löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln und zwar äusserst leicht in Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff; etwas schwieriger dagegen in Petroläther, Ligroin und Alkohol.

In kaltem Wasser ist sie vollständig unlöslich.

Analytische Ergebnisse.

Zur Analyse wurde die lufttrockene Substanz genommen.

I. 0,2962 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,9330 g Kohlensäure und 0,1879 g Wasser.

II. 0,4020 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 27,4 ccm Stickstoff bei 723 mm Barometerstand und 20° C. Temperatur.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{14}H_{13}N$
C	85,91		86,15 %
H	7,05		6,67 „
N		7,44	7,18 „

Die Analyse bestätigt somit zunächst, dass der Basis die empirische Formel $C_{14}H_{13}N$ zuerkannt werden muss.

Was die Molekulargrösse anbetrifft, so besteht absolut keine Veranlassung, die von Schiff angegebene verdoppelte Formel $C_{28}H_{26}N_2$ anzunehmen; im Gegenteil der niedere Schmelzpunkt lässt es ausser allem Zweifel, dass der Basis die einfache Formel $C_{14}H_{13}N$ zukommt.

Somit treten, um den Reaktionsmechanismus zu erklären, je eine Molekel p-Toluidin und Benzaldehyd unter Austritt der Bestandteile einer Molekel Wasser zur Bildung der Basis zusammen.

Die dem Benzyliden-p-toluidin zukommende Konstitutionsformel ist die folgende:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ N \\ \| \\ CH \cdot C_6H_5. \end{array}$$

Nach den im hiesigen Laboratorium gesammelten Erfahrungen ist man berechtigt, diese Verbindung als symmetrisch konfiguriert anzusehen, d. h. dass die drei Valenzen des doppelt gebundenen Stickstoffatoms in einer Ebene liegen.

Aufsuchung der Isomeren.

Das Vorhandensein der doppelten C=N-Bindung im Benzyliden-p-toluidin liess auf die Existenz einer isomeren Form schliessen.

Der Umstand, dass H. Schiff eine solche bereits in Händen gehabt haben will, boten Interesse genug, nach derselben zu fahnden.

Zur Auffindung dieser Isomeren wurden von mir folgende Versuche angestellt:

Zunächst befolgte ich die Vorschrift von Schiff[1]), nach welcher ich die Base im zugeschmolzenen Rohr einen Tag lang auf 160° C. erhitzte.

Nachdem dies nicht zum Ziele führte, wollte ich in den zunächst folgenden Versuchen nicht mehr von der fertigen Base ausgehen, sondern erhitzte das Gemisch gleichmolekularer Mengen Benzaldehyd und p-Toluidin einen Tag lang auf 160° C.

Dann wechselte ich auch die Mengenverhältnisse beider Agentien.

Da alle diese Versuche ein negatives Resultat ergaben, so wurden sie sämtliche wiederholt in der Meinung, dass vielleicht mehrtägiges Erhitzen der Base auf 160° C. im zugeschmolzenen Rohr das Gewünschte liefern könnte.

Dann wurde auch noch das Erhitzen auf 180° C. gesteigert.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 140, 96.

Nun lag noch der Gedanke nahe, dass eventuell durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit Cyankalium eine Umlagerung erzielt werden könnte. Hierbei wurde die Tatsache in Erwägung gezogen, dass sich durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Cyankalium in alkoholischer Lösung Benzoin bildet. Es wurde hierbei folgendermassen verfahren:

20 g des gelben Öles, das man durch Erhitzen von p-Toluidin und Benzaldehyd erhält, wurden mit 50 g Alkohol und 10 g gepulvertem Cyankalium versetzt und auf dem Wasserbad bis zur Rotfärbung zwei Stunden erhitzt. Beim Erkalten fiel ein weisser Körper aus, der, wie es scheint, eine komplizierte Zusammensetzung besitzt.

Nach achttägigem Stehen der Mutterlauge restierte eine rote, wachsweiche Masse, die durch die darauffolgende Destillation mit Wasserdämpfen einen roten Körper zurückliess, der bei Zimmertemperatur weich, in der Kälte dagegen spröde sich verhielt.

Als derselbe in einer Retorte erhitzt wurde, ging ein rotes Öl über, und zugleich machte sich der Geruch nach Ammoniak und Blausäure bemerkbar.

Die Isomere konnte von mir nicht gefunden werden.

Unterdessen glückte es A. Hantzsch und Otto Schwab[1]) wenigstens Andeutungen einer zweiten stereoisomeren Modifikation nachzuweisen.

Dieselbe liegt in dem unmittelbar nach dem Zusammenbringen von Benzaldehyd und p-Toluidin auch von mir erhaltenen gelben Öle vor.

Diese beiden stereoisomeren Modifikationen gehen

---

[1]) B. B. 34, 824.

aber äusserst leicht ineinander über und unterscheiden sich fast nur durch ihre Schmelzpunkte.

Leider aber konnten die beiden Forscher Hantzsch und Schwab eine bestimmte Methode, nach welcher entweder nur die eine — die feste — oder nur die andere — die flüssige — stereoisomere Modifikation mit Sicherheit zu erhalten ist, nicht auffinden.

Anlagerung von Blausäure an Benzyliden-p-toluidin.

Die den Schiff'schen Basen zukommende Fähigkeit, Blausäure anzulagern, weist auch die vorliegende Base auf.

Die Anlagerung wurde folgendermassen durchgeführt.

Die Basis wurde unter Eiskühlung mit der dreifach berechneten Menge konzentrierter Blausäure versetzt:

Sofort trat unter bedeutender Wärmeentwicklung Lösung ein und ebenso rasch erfolgte die Ausscheidung eines blendend weissen Körpers in quantitativer Ausbeute.

Nach einstündigem Stehen und darauffolgendem Verdunstenlassen der Blausäure wurde die erhaltene Verbindung aus 90 %igem Alkohol umkristallisiert.

Analytische Ergebnisse.

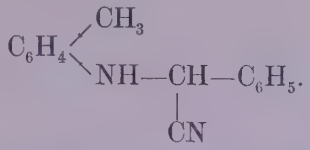
Dieselbe, der Analyse unterworfen, ergab folgende Resultate:

I. 0,2816 g lufttrockene Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,8376 g Kohlensäure und 0,1653 g Wasser.

II. 0,2117 g lufttrockene Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 25 ccm Stickstoff bei 19° C. Temperatur und 720 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{15}H_{14}N_2$
C	81,12		81,08 %
H	6,52		6,31 „
N		12,91	12,61 „

Da diese Verbindung sich, wie weiter unten gezeigt werden wird, durch Verseifung in das entsprechende Säureamid und dieses durch weitere Verseifung in die Phenyl-p-toluidoessigsäure überführen lässt, so muss sie als das Nitril der Phenyl-p-toluidoessigsäure angesprochen werden, und es kommt ihr folgende Konstitutionsformel zu:



Petroläther und Wasser von gewöhnlicher Temperatur vermögen das Nitril nicht zu lösen; hingegen löst es sich bei derselben Temperatur leicht in Chloroform, Benzol und Äther.

Durch heissen Alkohol wird sofortige Lösung des Nitrils erzielt; aber auch in sehr viel kaltem, 90%igen Alkohol vermag man es zu lösen.

Während es in kaltem Ligroin unlöslich ist, löst es sich in siedendem Ligroin sehr leicht und fällt beim Erkalten der Lösung wieder aus.

Auch in Eisessig löst es sich besonders beim Erwärmen.

Aus sehr verdünnter, 90%iger alkoholischer Lösung kristallisiert das Nitril in wasserhellen, sechseckigen, etwas in die Länge gezogenen Täfelchen mit einem Längendurchmesser von ca. 1—4 mm.

Dieselben Kristalle wurden erhalten beim Stehenlassen des in Eisessig gelösten Nitrils.

Es schmilzt bei 109° C. zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die sich bei höherem Erhitzen grünlichgelb färbt.

Konzentrierte Salzsäure bleibt ohne Einwirkung auf das Nitril; indes durch Erhitzen sowohl mit konzentrierter als auch verdünnter Salzsäure wird Zersetzung erreicht.

Indirekte Darstellung des Phenylparatoluidoessigsäurenitrils.

Da die Darstellung der Basis, insbesondere ihre Reinigung sehr umständlich und zeitraubend ist, so ist folgender Weg der Nitrilbildung entschieden dem vorigen vorzuziehen:

Das p-Toluidin wird in Äther gelöst, diese Lösung mit Blausäure versetzt, und nun lässt man den Benzaldehyd zutropfen.

Nach längerem Stehen und darauffolgendem Verdunstenlassen des Äthers und der Blausäure erhält man in quantitativer Ausbeute das Nitril.

Überführung des Nitrils in das Säureamid der Phenylparatoluidoessigsäure.

Die Verseifung des Nitrils geht in erwünschter Weise durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure von statten.

Man trägt das Nitril vorsichtig in konzentrierte Schwefelsäure ein, wobei zu beachten ist, dass die Temperatur nicht über 40° C. steigt.

Allmählich tritt Lösung ein, und die Verseifung ist beendet, wenn eine Probe der schwefelsauren

Lösung in viel Wasser gegossen, keine Trübung mehr erzeugt, was sicherlich nach 24 stündigem Stehen erreicht ist.

Nach dieser Zeit giesst man die schwefelsaure Lösung langsam in viel Wasser und neutralisiert hierauf mit Ammoniak. Auch während dieser ganzen Operation ist eine Temperaturerhöhung über 40° C. zu vermeiden.

Das ausgeschiedene Säureamid wird abgesaugt, behufs Entfernung des gebildeten Ammonsalzes sehr gut mit Wasser ausgewaschen und nun auf dem Tonteller getrocknet.

Die Ausbeute ist sehr gut.

Bisweilen kommt es wohl vor, wenn man zu wenig Wasser angewendet hat, dass schon beim Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit Wasser sich ein Niederschlag bildet; dieser wird bei der darauffolgenden Behandlung mit Ammoniak in Säureamid übergeführt.

Das Säureamid ist bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser und in Ligroin unlöslich; löslich dagegen ist es in siedendem Wasser und Ligroin und fällt beim Erkalten einer solchen Lösung wieder aus.

Wenig Chloroform oder Alkohol vermögen es, wenn auch langsam, in der Kälte vollständig in Lösung zu bringen.

In kaltem Benzol ist es schwer löslich, in siedendem hingegen sehr leicht.

Schwierig löst es sich in Äther und vollständig unlöslich ist es in Petroläther.

Dieses letztere Verhalten habe ich benützt, um die Kristallisation folgendermassen zu betätigen: Ich

löste das Säureamid in Äther und versetzte diese ätherische Lösung mit Petroläther. Dadurch erhielt ich Kristalle von wunderbarer Form: Zu Büscheln gruppierte Nädelchen, die den Schmelzpunkt 119° C. besitzen.

Analytische Ergebnisse.

Die Analyse ergab die dem Säureamid der Phenyl-paratoluidoessigsäure entsprechenden Resultate.

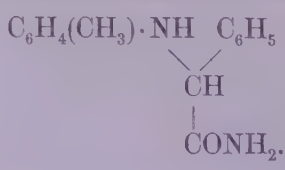
Zur Analyse wurde die lufttrockene Substanz genommen.

I. 0,3046 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,8345 g Kohlensäure und 0,1885 g Wasser.

II. 0,3198 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 35,1 ccm Stickstoff bei 20° Temperatur und 723 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{15}H_{16}N_2O$
C	74,72		75,00 %
H	6,88		6,67 „
N		11,99	11,67 „

Seine Konstitutionsformel ist die folgende:



Darstellung der Phenyl-p-toluidoessigsäure,
$C_6H_4(CH_3)\cdot NH - CH(C_6H_5)\cdot COOH$.

Behufs Verseifung des Säureamids zur Säure wurde dasselbe mit verdünnter Salzsäure vom spezifi-

schen Gewicht 1,1 eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt, nach welcher Zeit vollständige Lösung eingetreten war.

Hierauf wurde die Lösung auf dem Wasserbad bis zur völligen Trocknis eingedampft und der Rückstand behufs Entfernung des bei der Verseifung gebildeten Salmiaks mit Wasser ausgelaugt. Da sich eine Probe hiervon vollständig in Ammoniak löste, so konnte man annehmen, dass alles Säureamid verseift war.

Durch Umkristallisieren aus 50—60 %igem Alkohol erhielt ich eine weisse Ausscheidung, die bestimmte Einzelkristalle nicht erkennen lässt.

Die Ausbeute war sehr gut.

Analytische Ergebnisse.

Die Substanz ergab bei der Analyse folgende Werte:

I. 0,3276 g lufttrockene Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,8939 g Kohlensäure und 0,1895 g Wasser.

II. 0,4478 g lufttrockene Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 23,8 ccm Stickstoff bei 20° C. Temperatur und 723 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{15}H_{15}NO_2$
C	74,42		74,68 %
H	6,42		6,24 „
N		5,81	5,81 „

Man ersieht hieraus, dass die Säure vorlag, welche mit der Phenylparatoluidoessigsäure identisch ist. Die-

selbe wurde von Stöckenius[1]) bereits dargestellt durch Erhitzen von Phenylbromessigsäure mit p-Toluidin.

Nach Stöckenius schmilzt die Säure zwischen 167—170° C. unter Zersetzung; hingegen liegt der Schmelzpunkt der von mir dargestellten Säure um 180° C. herum. Ich hatte völlig analysenreine Säure zur Verfügung, während, wie Stöckenius selbst angibt, ihm die Reinigung nur durch wiederholte Überführung in das Barytsalz und auch da nur schwierig gelungen ist.

Wasser und Ligroin vermögen die Säure auch in der Siedehitze nicht zu lösen.

In Petroläther und kaltem Benzol ist sie ebenfalls unlöslich.

Äusserst schwer löst sie sich in Chloroform, kaltem Alkohol und siedendem Benzol, etwas leichter in Äther.

Besonders leicht löslich ist sie in siedendem Alkohol; die alkoholische Lösung der Säure zeigt auf Lackmuspapier saure Reaktion.

Die Phenylparatoluidoessigsäure bildet sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze;

sie ist indes nur eine schwach basische Säure, denn ihre Salze mit Säuren sind sehr unbeständig.

Ätzende und kohlensaure Alkalien bewirken sofortige Lösung der Säure; desgleichen auch Ammoniak.

Versetzt man die Säure mit Ammoniak und vertreibt durch Erhitzen den Überschuss des Ammoniaks, so restiert eine sauer reagierende Flüssigkeit, die folgende Reaktionen zeigt:

[1]) Jahresberichte 1878, 778.

Zinksulfat erzeugt einen weissen, amorphen Niederschlag, der sich in viel Wasser löst.

Kupfersulfat ruft sofort eine grüne amorphe Ausscheidung hervor, die ziemlich leicht in Wasser löslich ist. Durch Erhitzen des Niederschlages bildet sich ein braunes Pulver, das von Stöckenius als das wasserfreie Kupfersalz bestimmt ist.

Durch essigsaures Blei wird ein weisser, flockiger Niederschlag erzielt, der keinerlei Löslichkeit in kaltem Wasser zeigt. Beim Erhitzen tritt Auflösung ein.

Durch Kobaltsalzlösung wird eine amorphe, schwach rosenrote, durch Nickelsalzlösung eine amorphe, grünlichweisse Ausscheidung erhalten.

Silbernitrat sowie Quecksilberoxydulsalz bewirken weisse, käsige Fällungen. Lässt man die Flüssigkeiten mit den Niederschlägen einige Stunden stehen, so färben sich die Niederschläge schwarz. Die hierbei eintretende Zersetzung kann man durch Erhitzen beschleunigen. Hierbei setzt das Silbersalz einen Silberspiegel ab, während beim Quecksilberoxydulsalz sich ein grauschwarzes Pulver abscheidet.

In beiden Fällen ist das Auftreten von Benzaldehyd deutlich zu konstatieren.

II. Teil.

Kondensation von Salicylaldehyd und Anilin.

Schischkoff[1]) hat gleiche Volumina Anilin und Salicylaldehyd erhitzt und hierbei unter Abspaltung von Wasser das Salicylanilid erhalten. Er versinnbildlicht den Vorgang durch folgende Formel:

$$C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_7N - H_2O_2.$$

Haarmann[2]) modifiziert diese Formel folgendermassen:

$$C_{13}H_{11}NO = \begin{matrix} C_7H_6O \\ C_6H_5 \end{matrix}\Big\}N$$

und fasst die Verbindung als eine schwache Basis auf, die durch Erhitzen mit Säuren und Akalien wieder rückwärts gespalten wird und der die Eigenschaft der Phenole, Salze zu bilden, zukömmt.

Dieses letztere Verhalten wurde von Schiff[3]) näher untersucht, und hat derselbe auch durch Einwirkung von Kupfersalicyr auf Monamine und Diamine kupferhaltige Salze der entsprechenden Basen erhalten.

Jede weitere Charakteristik der vorliegenden Basis fehlt, und war es deshalb Zweck der nachfolgenden Untersuchung die vollständige Charakterisierung zu

[1]) Schischkoff Ann. Chem. Pharm. 104, 373.

[2]) B. B. 6, 338.

[3]) Chem. Zentralblatt 1870, 477.

liefern und sie insbesondere auch auf ihre Anlagerungsfähigkeit für Blausäure zu prüfen.

Darstellung der einfachen Anhydrosalicylaldehydanilinbase,

$C_6H_4 \cdot OH \cdot CH = N \cdot C_6H_5$

(o-Oxybenzylidenanilin).

Schon beim blossen Versetzen von Anilin mit einem kleinen Überschuss der äquimolekularen Menge Salicylaldehyd tritt Trübung und Erwärmung bis zu 50° C. ein, welch beide Erscheinungen auf eine stattfindende Reaktion mit Wasserausscheidung schliessen lassen.

Zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt man das Gemenge 30—40 Minuten auf dem Wasserbade.

Nach dieser Zeit hat sich ein klares, rotes Öl gebildet und das ausgeschiedene Wasser am Boden angesammelt.

Das Öl erstarrt beim Erkalten zu einer kristallinischen roten Masse, die infolge des im Überschuss angewendeten Salicylaldehyds intensiv nach demselben riecht und fettig sich anfühlt.

Die darauf folgende Behandlung auf einem porösen Tonteller bezweckt möglichste Entfernung des anhaftenden Aldehyds.

Vollständig wird dieselbe erst durch kurzes Waschen mit wenig kaltem Alkohol erzielt. Hiedurch geht zwar an Ausbeute verloren; es bleibt indes doch das einzige Mittel, um auf schnelle Weise den Aldehyd zu beseitigen, der beim Umkristallisieren immer störend wirken würde.

Die Ausbeute an Rohprodukt ist vollständig quantitativ.

Analytische Ergebnisse.

Schischkoff gibt von der Substanz folgende analytische Werte:

	Gefunden (Schischkoff)			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{13}H_{11}NO$; (Kless)	$C_{26}H_{11}NO_2$ (Schischkoff)
C	78,70	78,60		79,19	79,10
H	6,00	6,00		5,58	5,50
N			7,06	7,11	7,10.

Die von mir ausgeführten Analysen wurden an der aus Äther-Petroläther umkristallisierten, lufttrockenen Substanz vorgenommen.

I. 0,2005 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,5807 g Kohlensäure und 0,1063 g Wasser.

II. 0,3418 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 22,8 ccm Stickstoff bei 20° C. Temperatur und 723 mm Barometerstand.

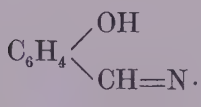
	Gefunden	
	I.	II.
C	79,00	
H	5,88	
N		7,29.

Die Analyse bestätigt somit die Richtigkeit der angegebenen empirischen Formel: $C_{13}H_{11}NO$.

Da infolge des niederen Schmelzpunktes die Möglichkeit einer Polymerie ausgeschlossen ist, so kommt der Verbindung das einfache Molekulargewicht zu.

Nach Analogie mit den Arbeiten über Schiff'sche Basen von den Herren Professor Dr. W. v. Miller

und Dr. J. Plöchl ist die Konstitutionsformel die folgende:



Schischkoff bezeichnet diese Verbindung als Salicylanilid. Bei den heutzutage giltigen Ansichten über den Begriff „Anilide“ ist es nicht mehr möglich, diese Benennung aufrecht zu erhalten und müssen wir sie durch Anhydrosalicylaldehydanilin ersetzen.

Sie stellt einen hellgelben Körper vor, der bei 51° C. zu einem rötlichgelben Öle schmilzt.

Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren tritt sofort der Geruch nach Salicylaldehyd auf; ein Zeichen, dass Rückzersetzung in die Komponenten eintritt.

Dies konnte ich bei 10 Minuten andauerndem Kochen mit Alkalien und Wasser, entgegen der Bestimmung von Schischkoff, nicht beobachten.

Die Basis ist leicht löslich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther und unlöslich in Wasser. In wenig Alkohol und auch in wenig Ligroin löst sie sich, wenn auch sehr langsam, vollständig auf; durch Anwärmen tritt sofortige Auflösung ein.

Aus der mit Petroläther versetzten ätherischen Lösung kristallisiert die Base in sechsseitigen, etwas in die Länge gezogenen Tafeln, deren Längendurchmesser 1 cm und noch mehr beträgt.

Bimolekulares o-Oxybenzylidenanilin.

$$C_6H_4(OH)-CH-NH\cdot C_6H_5$$
$$C_6H_4(OH)-C=N\cdot C_6H_5.$$

Das bei 155° C. schmelzbare bimolekulare o-Oxybenzylidenanilin wurde von Otto Schwab[1]) vor zwei Jahren als erste aromatische bimolekulare Schiff'sche Base nach Art der Benzoinreaktion gewonnen.

Anlagerung von Blausäure an das Anhydrosalicylaldehydanilin.

Die den Schiff'schen Basen[2]) zukommende Fähigkeit, Blausäure direkt anzulagern und in das Nitril der entsprechenden Anilidosäuren überzugehen, konnte bei der vorliegenden Basis nach Überwindung einiger kleinen Schwierigkeiten sehr schön durchgeführt werden.

Haarmann[3]) hat zwar diese Anlagerungsfähigkeit bereits nachgewiesen, indes seine unzureichenden Angaben über das Verhalten des Körpers, sowie seine Auffassung als cyanwasserstoffsaures Salz gaben Veranlassung, dass derselbe nochmals einer Untersuchung unterzogen wurde. Auch die Art und Weise der Darstellung liess zu wünschen übrig.

Haarmann hat zwei Wege eingeschlagen:

Zuerst brachte er wasserfreie Blausäure zu einer alkoholischen Lösung von Salicylanilid und bezeichnete die hierbei stattfindende Reaktion als schwache.

[1]) B. B. 34, 840.
[2]) B. B. 25, 2020.
[3]) B. B. 6, 338.

Alsdann versetzte er ein Gemenge von Salicylaldehyd und Anilin mit wasserfreier Blausäure, wobei eine sehr stürmische Reaktion eintrat.

Im Interesse des entstehenden Reaktionsproduktes musste auf eine allerdings mässig verlaufende Reaktion und rasch auszuführende Operation Bedacht genommen werden.

Im Anschluss an die beiden erwähnten Darstellungsmethoden habe ich Anhydrosalicylaldehydanilin direkt mit konzentrierter Blausäure versetzt.

Hierbei findet eine allzu energische Reaktion statt, so dass ich einen anderen Weg der Anlagerung einschlagen musste.

Am besten habe ich den folgenden erachtet, bei dem indes nicht mit grösseren Portionen gearbeitet werden darf:

Ich löste kleine Portionen der Base, etwa 5 g, in Äther, versetzte diese Lösung mit Blausäure und erhitzte am Rückflusskühler $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden.

Nach dieser Zeit liess ich den Äther und die überschüssige Blausäure bis auf einen kleinen Rest verdunsten, filtrierte rasch die abgeschiedene weisse Kristallmasse und trocknete dieselbe.

Letztere Operationen müssen sehr rasch ausgeführt werden, weil sich der Körper an der Luft ungemein schnell gelb färbt.

Diese Gelbfärbung tritt ebenfalls, wenn auch langsamer, beim Aufbewahren des noch nicht gereinigten Körpers im Glase auf.

Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ.

Leicht löslich ist die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol und Äther, in der Siedehitze in Chloroform und Benzol.

Schwierig löst sie sich in kaltem Chloroform und ganz besonders schlecht in kaltem Benzol.

In Petroläther und Wasser ist sie vollständig unlöslich.

Ligroin vermag bei keiner Temperatur sie in Lösung zu bringen.

Behufs Kristallisation löste ich den Körper in Äther und versetzte die ätherische Lösung mit Petroläther. Dadurch erhielt ich ein weisses Kristallmehl.

Erhitzt man diese Verbindung, so beginnt sie bei ca. 95° C. sich allmählich zitronengelb zu färben, um bei 110° C. unter Bräunung und Zersetzung zu schmelzen. Hierbei tritt Entwicklung von Blausäure auf.

Bei höherem Erhitzen macht sich der Geruch nach Ammoniak geltend, und es restiert eine harzige Masse.

Die von Haarmann angegebenen Daten, dass sich dieser Körper beim Liegen an der Luft rot färbt, sind dahin abzuändern, dass dies nur auf denselben im unreinen Zustand passt und es tritt hierbei keine Rot- sondern eine schmutzige Gelbfärbung ein.

Im völlig analysenreinen Zustande dagegen darf er der Luft und dem Licht ausgesetzt werden, ohne dass er sich verändert. Erst nach Monaten war ein gelber Anflug aufgetreten.

Analytische Ergebnisse.

Zur Analyse wurde lufttrockene Substanz verwendet.

I. 0,1845 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,5088 g Kohlensäure und 0,0945 g Wasser.

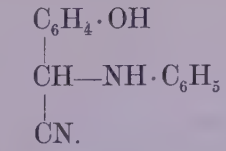
II. 0,1993 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 23,50 ccm Stickstoff bei 20° C. Temperatur und 716 mm Barometerstand.

	Gefunden.		Berechnet für
	I.	II.	$C_{14}H_{12}N_2O$.
C	75,21		75,00
H	5,69		5,35
N		12,76	12,50.

Haarmann bezeichnet diese Verbindung als cyanwasserstoffsaures Salicylanilid; er fasst sie also als ein cyanwasserstoffsaures Salz auf.

Abgesehen davon, dass es höchst unwahrscheinlich, ja infolge der schwach acidifizierenden Natur des CN-Radikals geradezu unmöglich ist, dass ein Salz der Blausäure mit einer so schwachen Basis wie die vorliegende existenzfähig sei, fordert die Analogie mit den vielen Arbeiten über Schiff'sche Basen, dass dieser Körper als Nitril betrachtet wird, welche Forderung durch die Tatsache, dass er sich zu einer säureamidartigen Verbindung verseifen lässt, ihre vollständige Berechtigung erlangt.

Der Verbindung ist wohl folgende Konstitutionsformel zuzuschreiben:



Sie ist als Orthooxyphenylanilidoessigsäurenitril anzusprechen.

Verseifung des Nitrils zum Säureamid und Überführung des letzteren in die Säure.

Was die Verseifung des Nitrils zum Säureamid und die Überführung des letzteren in die Säure an-

betrifft, so vollzieht sich dieselbe nicht so einfach, wie in den meisten übrigen Fällen.

Es wurde die Verseifungsmethode von Tiemann als die beste erachtet. Allerdings hat sie insofern eine Modifikation erlitten, indem ich die Temperatur nie über 0° C. steigen liess.

Es wurde das Nitril portionenweise sehr vorsichtig in konzentrierte Schwefelsäure eingetragen.

Allmählich trat Lösung ein.

Nach zweitägigem Stehen wurde die Lösung in das 3—4fache Volumen Wasser gegossen. Hierbei fiel gegen Schluss zu ein weisser Körper aus, der beim Erhitzen auf dem Platinblech die den Sulfosäuren zukommende Eigenschaft aufwies, sich äusserst stark aufzublähen.

Nun wurde die wässerige schwefelsaure Lösung nicht etwa von dem ausgeschiedenen Körper abfiltriert, sondern mit konzentriertem wässerigen Ammoniak neutralisiert. Hierbei restierte eine amorphe Ausfällung, die nach dem Absaugen äusserst peinlich mit Wasser ausgewaschen wurde, um ja jede Spur der beim Neutralisieren gebildeten Ammonsalze zu entfernen.

Den nämlichen amorphen Körper habe ich auch durch die gleichfalls durchgeführte Verseifung mittels 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung erhalten.

Ich befolgte hierbei die Angaben von Br. Radziszewski[1]).

Der erhaltene Körper ist im Momente des Entstehens weiss, er färbt sich aber nach ganz kurzer Zeit schon während der Operation bräunlich. Er löst

[1]) B. B. 18, 355.

sich leicht in Äther, dagegen ist er unlöslich in Petroläther.

Versuche, denselben aus der ätherischen Lösung mittels Petroläther auszufällen, sind nicht gelungen; immer erhielt ich eine harzige Masse.

Er muss als Säureamid angesehen werden, weil er beim Kochen mit wässerigen Alkalien Ammoniak abspaltet.

Das Verseifungsprodukt, erhalten durch einstündiges Kochen mit wässerigen Alkalien und darauffolgenden Zusatz von Salzsäure, ist ebenfalls bräunlich-amorph.

Da die bei der Verseifung des Nitrils und des Säureamids auftretenden Produkte amorpher Natur sind und bei wiederholten Versuchen immer nur in einer sehr schlechten Ausbeute erhalten werden konnten, so wurde von einer weiteren Charakterisierung derselben Abstand genommen, zumal ja der Zweck der zugewiesenen Arbeit erreicht ist.

III. Teil.

Kondensation von β-Naphtylamin u. Acetaldehyd.

Darstellung und Eigenschaften der dimolekularen Äthyliden-β-naphtylaminbase in ätherischer Lösung.

25 g β-Naphtylamin wurden in $^1/_8$ l Äther suspendiert und hierauf am Rückflusskühler mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Acetaldehyd versetzt. Letzterer kam in einer einzigen Portion zur Anwendung.

Sofortige Auflösung zu einer ganz klaren, gelb gefärbten Flüssigkeit war die Folge.

Indes konnte vorerst noch keinerlei Ausscheidung von Wasser konstatiert werden.

Erst allmählich begann die Flüssigkeit sich zu trüben, welche Erscheinung durch die jetzt beginnende Wasserabspaltung bedingt wurde.

Diese zwei Phasen der Reaktion konnten jedesmal sehr deutlich wahrgenommen werden und lassen auf einen intermediär stattfindenden Additionsprozess schliessen.

Nach 24stündigem Stehen oder aber nach kurz andauerndem gelindem Erhitzen auf ca. 40° C. hatte sich das ausgeschiedene Wasser am Boden angesammelt, und es resultierte wieder eine klare, gelbe Lösung.

Zunächst wurde dieselbe vom Reaktionswasser abgehoben und eine approximative Bestimmung des letzteren ausgeführt. Dieselbe ergab, dass je einem Molekül angewandter Naphtylaminbase oder, was dasselbe ist, je einem Molekül Aldehyd ein Molekül Wasser entspricht.

Sollte bei der oben beschriebenen Operation nebenbei auch noch ein in ganz minimalen Mengen auftretender weisser Körper ungelöst sich vorfinden, so ist natürlich Filtration nötig. Dieser Körper ist lediglich eine Verunreinigung des β-Naphtylamins, die von der Darstellung des letzteren herrührt und bei der Reinigung sich durch die verschiedenen Operationen durchgezogen hat[1]).

Die ätherische Lösung der Kristallisation überlassen, lieferte in quantitativer Ausbeute eine Kristallmasse, die von anhaftendem Öle mehr oder weniger stark rötlich gefärbt war, indes durch wiederholtes, sehr rasches Waschen mit wenig Äther ziemlich gut entfärbt werden konnte.

Allerdings ging bei dieser Art der Reinigung an Ausbeute verloren, indes der Umstand, auf schnelle Weise ein sehr schönes Produkt zu erhalten, rechtfertigte die Operation, die aus Zweckmässigkeitsgründen nicht etwa an zerkleinertem Material, sondern an der erhaltenen Kristallmasse direkt auszuführen war.

Darauffolgendes Umkristallisieren aus Äther lieferte einen weissen, analysenreinen Körper, der wohl oft

---

[1]) Ich hatte β-Naphtylamin aus der Fabrik von C. A. O. Kahlbaum in verschiedenen Sendungen zur Verfügung. Während eine diese Verunreinigung in geringen Mengen aufwies, waren die andern dagegen ganz rein.

einen ganz minimalen Stich ins Gelbe zeigte, welche Erscheinung durch das nicht schnell genug auszuführende Trocknen auf dem Tonteller bedingt wurde.

Es liess sich aber auch diese Färbung vermeiden, wenn man das ausgeschiedene Produkt in ganz kleinen Portionen der Lösung entnahm, auf das Tonteller brachte und schleunigst trocknete.

Auf diese Weise ist es mir gelungen, in den Besitz eines schneeweissen Produktes zu kommen.

Durch einen kleinen Kunstgriff liessen sich schöne grosse Kristalle erhalten; man verwendete eine völlig konzentrierte ätherische Lösung, verdünnte dieselbe mit der Hälfte Äther und liess sie in einem zugestöpselten Kölbchen über Nacht stehen.

Anderen Tages sah man 1 cm lange, farblose Kristalle am Boden des Gefässes, die Fettglanz aufweisen.

Der Körper hat basischen Charakter. Mit verdünnter 20%iger Salzsäure bildet sich momentan eine schöne, rotgelbe Verbindung, das salzsaure Salz der Äthyliden-β-naphtylaminbase, das indes nicht beständig ist, sondern sich zersetzt, indem es in β-Naphtylamin, das als salzsaures Salz vorliegt, gespalten wird.

Äusserlich wird das angezeigt durch den Farbenwechsel vom Rotgelb ins Hellgelbe.

Analoges Verhalten bedingt verdünnte Salpetersäure.

Die sekundäre Natur vieler anderer im hiesigen Laboratorium dargestellten kristallisierten Basen dieser Art liess anfangs vermuten, ebenfalls eine sekundäre Base vor sich zu haben. Die genauere Untersuchung gab indes den strengen Beweis für die tertiäre

bimolekulare Natur derselben. Nachstehende Tatsachen sprechen für diese Behauptung:

1. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult ergab die Zahlen 327 und 333, also das doppelte Molekulargewicht (338).

2. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid findet nicht etwa Eintritt einer Acetylgruppe, sondern Spaltung der Molekel statt; es bildet sich Acet-β-naphtalid.

3. Dasselbe ist auch bei Einwirkung von Benzoylchlorid der Fall; hier bildet sich Benzoyl-β-naphtalid.

4. Gegen konzentrierte Blausäure weist sie ein bis jetzt noch nicht beobachtetes Verhalten auf; unter geeigneten, weiter unten näher beschriebenen Reaktionsbedingungen wird ebenfalls die Molekel gespalten.

5. Die Basis geht durch Behandlung mit rauchender Salzsäure unter Abspaltung von β-Naphtylamin über in β-Naphtochinaldin.

6. Von ihrem weiteren Verhalten ist noch zu erwähnen, dass sie durch Jod in wasserfreier ätherischer Lösung ebenfalls Spaltung erleidet.

Der Analyse unterworfen, zeigt nun die Base ein sehr überraschendes Resultat.

Analysenergebnisse.

Zur Analyse wurde Substanz verwendet, die aus den unten erläuterten Gründen nach dem äusserst schnellen Trocknen auf dem Tonteller sofort gewogen, eingefüllt und mit sehr viel gepulvertem Kupferoxyd innig gemengt wurde.

I. 0,3082 g Substanz ergaben alsdann bei der Verbrennung 0,9190 g Kohlensäure und 0,2225 g Wasser.

II. 0,3570 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 24,5 ccm Stickstoff bei 725 mm Barometerstand und 18° C. Temperatur.

III. 0,3398 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 22,8 ccm Stickstoff bei 719 mm Barometerstand und 19° C. Temperatur.

IV. 0,3007 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 20,5 ccm Stickstoff bei 718 mm Barometerstand und 20° C. Temperatur.

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$(C_{10}H_7N = CH \cdot CH_3)_2 + (C_2H_5)_2O$
C	81,32				81,55
H	8,02				7,76
N		7,60	7,32	7,29	6,79.

Diesen Resultaten wird man gerecht, wenn man annimmt, dass eine Molekel der dimolekularen Base mit einer Molekel Äther kristallisiert.

Zur vollständigen Sicherstellung dieser Annahme wurde eine Bestimmung des Äthergehalts durchgeführt, indem unter genau denselben Kautelen wie bei der vorhin ausgeführten Analyse eine abgewogene Menge Substanz in einer Liebig'schen U-Röhre bis zur Gewichtskonstanz äusserst vorsichtig auf 110—120° C. erhitzt wurde.

Es hatte sich hierbei eine absolut bläschenfreie, schwerbewegliche, grünblau fluoreszierende Masse gebildet, aus der sich nach Verlauf eines Monats ein weisser Körper abgeschieden hatte.

Der Enteninhalt, nach dieser Zeit mit 90%igem Alkohol behandelt, ging in Lösung und kristallisierte beim Verdunsten des Alkohols aus. Der Schmelzpunkt

des neuen Körpers zeigt, dass hier, wie wir später sehen werden, die reine Äthyliden-β-naphtylaminbase vorlag.

Liebigs Ente leer	24,9355 g
Liebigs Ente + Base v. d. V.	27,9815 g
Angewandte Substanz . . .	3,0460 g
Liebigs Ente + Base n. d. V.	27,4546 g
Verlust (Äthergehalt) . . .	0,5269 g

Gefunden	Berechnet für 1 Mol. dimol. Base + 1 Mol. Äther
Äther: 17,29 %	17,96 %

Nach allen vorliegenden Beobachtungen dürfte für die Ätherbase wohl folgende Formel ins Auge zu fassen sein:

$$(C_{10}H_7N = CH \cdot CH_3)_2 + (C_2H_5)_2O.$$

Die Ätherbase gibt im trockenen Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Teil ihres Äthers ab — die Kristalle verwittern.

Erhitzt man die Ätherbase, so beginnt sie bei ca. 68° C. äusserst stark aufzuquellen, weil tatsächlich bei dieser Temperatur der grösste Teil des Äthers abgegeben wird; indes die letzten hartnäckig anhaftenden Anteile des Äthers gehen erst über 100° C. weg. Hierbei restiert eine dickflüssige, gummiartige, intensiv grünblau fluoreszierende Masse.

Erhitzt man höher, so wird dieselbe leichtbeweglich, hellgelb, und zugleich tritt chinolinartiger Geruch auf.

Die Flüssigkeit siedet erst über 360° C. unter Zersetzung.

Wird die Ätherbasis aus 90 %igem Alkohol wiederholt umkristallisiert, so geht der Äther vollständig weg,

und es resultiert das reine Äthyliden-β-naphtylamin als feines Kristallmehl.

Dasselbe erhielt ich auch, indem ich die ätherische Lösung mit sehr viel hochsiedendem Ligroin (100—110° C.) versetzte.

Nach einigen Tagen waren wasserklare, derbe Kristalle ausgefallen von granatähnlichen Formen.

Dieses reine Äthyliden-β-naphtylamin beginnt bei ca. 140° C., manchmal auch etwas früher zu erweichen, um ganz allmählich bei 145° C. zu einer klaren, ganz schwach gelb gefärbten Flüssigkeit geschmolzen zu sein.

Analysenresultate.

Zur Analyse wurde über Schwefelsäure getrocknete Substanz verwendet. Dieselbe wurde mit einer langen Schicht gepulverten Kupferoxyds innig gemengt.

0,3155 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 23,3 ccm Stickstoff bei 715 mm Barometerstand und 18° C. Temperatur.

Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{22}N_2$
N 8,05	8,28 %

In Wasser ist die Base unlöslich.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie schwer löslich in 90%igem Alkohol, etwas leichter in der Siedehitze. Beim Erkalten fallen weisse Kristalle aus.

Verhältnismässig leicht hingegen löst sie sich in Äther. Diese beiden Lösungen zeigen stark violblaue Fluoreszenz.

Sehr schwer löst sich die Base in Petroläther und äusserst schwer in kaltem Ligroin. Sogar siedendes Ligroin vermag sehr wenig zu lösen; aus dieser Lösung fällt sie beim Erkalten wieder aus.

In Chloroform löst sie sich ziemlich leicht; noch leichter löslich ist sie in Benzol.

Molekulargewichtsbestimmung.

Zur Ausführung der Molekulargewichtsbestimmung liess sich die Ätherbase nicht verwenden, sondern reines Äthyliden-β-naphtylamin.

Die Bestimmung wurde in benzolischer Lösung nach der Methode von Raoult — Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung — ausgeführt.

Zwei aufeinanderfolgende Versuche lieferten folgendes Resultat:

Gewicht des verwendeten Benzols:

24,0885 g

Gefrierpunkt des Benzols:

3,595
3,595
3,590
3,595
} Mittel 3,595

Angewandte Substanz	
I.	II.
0,2022 g	0,4550 g.

Gefrierpunkt der Lösungen		
I.		II.
3,460		3,305
3,460		3,295
3,460		3,295
		3,300
		3,300
3,460	Mittel	3,300

Depression	
I.	II.
0,135	0,295

Hieraus ergeben sich als Molekulargewichte folgende Zahlen:

I.	II.
327	333

welch beide sehr gut mit dem doppelten Molekulargewicht 338 übereinstimmen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Basis.

5 g Base wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid zwei Stunden am Wasserbade erhitzt.

Schon zu Anfang des Erhitzens trat sofort Auflösung zu einer rötlichgefärbten Flüssigkeit ein, die nach beendigtem Erhitzen in einer weiten, niederen Kristallisationsschale sich selbst überlassen wurde.

Nach wenigen Tagen war der grösste Teil des Anhydrids verdunstet und in der Schale befand sich eine braune, weiche, teigige Masse.

Die letzten, äusserst hartnäckig anhaftenden Anteile des Essigsäureanhydrids konnten noch durch fleissiges Ausstreichen der Masse entfernt werden.

Auf diese Weise hatte man nach Verlauf von zwei Wochen ein immerhin noch braunes, schmieriges, doch unter dem Mikroskop bereits kristallinisch sich erweisendes Produkt erhalten.

Nachdem wenig Benzol in die Schale gegeben ward, konnte durch fleissiges Umrühren mittels eines Glasstabes aus dieser Masse ein weisser, kristallinischer Körper abgeschieden werden, der auf dem Filter noch einigemal mit Benzol ausgewaschen wurde.

Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, fiel er in feinen, silberglänzenden Kristallschüppchen aus, die sich beim Trocknen zu papierartigen, sich fettig anfühlenden Massen zusammenfügen und wegen der Weichheit der Blättchen schwer zu pulverisieren sind. Sm.P. 133,5° C.

Analysenresultate.

Die fein gepulverte, über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde mit sehr viel gepulvertem Kupferoxyd innig gemengt, der Analyse unterzogen.

I. 0,2290 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,6499 g Kohlensäure und 0,1329 g Wasser.

II. 0,1706 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,4848 g Kohlensäure.

III. 0,3571 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 25,3 ccm Stickstoff bei 718 mm Barometerstand und 20,5° C. Temperatur.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{12}H_{11}NO$
C	77,39	77,50		77,84 %
H	6,44			5,94 „
N			7,68	7,56 „

Die Analysen und Eigenschaften des vorliegenden Körpers zeigen, dass er identisch ist mit dem von Merz und Weith[1]) durch Erhitzen von β-Naphtol mit Ammoniumacetat unter gleichzeitiger Anwendung von Eisessig erhaltenen Acet-β-naphtalid.

Die Behandlung der Base mit Essigsäureanhydrid führt also Spaltung des Molekularkomplexes herbei.

---

[1]) B B. 14, 2343.

Zu ebendemselben Resultate gelangt man auch, wenn die Acetylierung bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wird.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Base.

Hierbei wurde nach der Methode Schotten-Baumann gearbeitet.

Die Lösung von 5 g Base in 100 g Benzol brachte man in einer Schüttelflasche mit einer 10 %igen Natronlauge zusammen.

Hierzu wurden 4 g Benzoylchorid — doppeltes Molekül — sehr sorgfältig portionenweise zu je 3 bis 4 Tropfen in Zwischenräumen von 10 zu 10 Minuten zugefügt und die Flüssigkeit immer gut geschüttelt. Während des Schüttelns überzeugte man sich einigemal von der Wirksamkeit der Lauge, um sie eventuell zu erneuern.

Nach beendigter Operation wurde die benzolische Lösung abgehoben, zunächst wiederholtemal mit ganz schwacher Natronlauge, alsdann mit verdünnter, 5 %iger Salzsäure, und schliesslich mit destilliertem Wasser gewaschen und nun der Kristallisation ausgesetzt.

Nach dem Verdunsten des Benzols restierte eine rötlichgelbe, unter dem Mikroskop kristallinisch sich erweisende Masse, die nach dem Waschen mit Benzol ziemlich rein und nur schwach gelblich gefärbt aussah.

Dieselbe aus 90 %igem Alkohol oder Eisessig umkristallisiert, lieferte farblose Nädelchen vom Sm.P. 157° C.

Der erhaltene Körper ist identisch mit dem von Cosimer[1]) zuerst durch Einwirkung von Benzoyl-

[1]) Cosimer B. B. 14, 59; Klopsch B. B. 18, 1585.

chlorid auf geschmolzenes β-Naphtylamin dargestellten β-Benzoylnaphtalid.

Also auch die Behandlung der Base mit Benzoylchlorid bewirkt Spaltung des Moleküls.

Kondensation von Äthyliden-β-naphtylamin mit konzentrierter Salzsäure.

Nach Analogie der verschiedenen, im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeiten konnte es nicht mehr zweifelhaft sein, dass durch Kondensation der Aethyliden-β-naphtylaminbase mit konzentrierter Salzsäure Chinaldinbildung eintreten musste.

Ich versetzte 10 g Ätherbase mit konzentrierter Salzsäure, wodurch sofort ein intensiv gelb gefärbter Körper gebildet wurde.

Durch vierstündiges Erhitzen über freiem Feuer am Rückflusskühler trat zuerst starkes Aufschäumen — Entweichen des Äthers — und hierauf vollständige Lösung unter Rotfärbung ein, aus welcher nach Übersättigung mit Alkali eine graue Masse ausfiel.

Nach den bisherigen Erfahrungen musste dieselbe β-Naphtylamin und β-Naphtochinaldin enthalten.

Zum Zwecke der Trennung dieser beiden Körper konnte ihr verschiedenes Verhalten bei der Destillation mit Wasserdämpfen benützt werden. Ersteres ist nämlich mit Wasserdämpfen leicht, letzteres äusserst schwer flüchtig.

In der Tat ging bei der nun ausgeführten Destillation β-Naphtylamin über, das sich am Sm.P. 112° C. sowie an verschiedenen Eigenschaften zu erkennen gab.

Die Operation wurde so lange fortgesetzt, bis Spuren eines gelben Öles — Naphtochinaldin — übergingen.

Der erkaltete Kolbeninhalt filtriert, liess auf dem Filter eine graue Masse zurück, die längere Zeit mit verdünntem Alkohol digeriert wurde.

Dadurch ging ein Teil in Lösung.

Aus dieser Lösung hatte sich nach vierwöchentlichem Stehen ein gelbbraunes Öl abgeschieden.

Die über dem letzteren befindliche alkoholische Flüssigkeit, in einer Porzellanschale am Wasserbade verdampft, liess als Rückstand das nämliche Öl zurück.

Obwohl das β-Naphtochinaldin ein fester Körper ist, so war doch nicht zu zweifeln, dass dieses Öl die gewünschte Chinaldinbase allerdings im unreinen Zustand repräsentiere.

Zum Zwecke der Reinigung wurde das Pikrat dargestellt:

Man versetzte die alkoholische Lösung mit einer heissen alkoholischen Pikrinsäurelösung, wodurch sofort massenhafte Ausscheidung des Pikrats erfolgte, das wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser[1]) mit letzterem ausgewaschen werden konnte.

Eine Probe aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, zeigte den angegebenen Schmelzpunkt 220° bis 221° C.

Die Zersetzung des Pikrats, ausgeführt dadurch, dass letzteres mit 25%iger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur versetzt wurde, war nach 24 stündigem Stehen beendigt.

Der am Boden des Fläschchens abgesetzte Körper wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung von der dunkelbraun gefärbten alkalischen Flüssigkeit abgehoben und so lange mit Wasser gewaschen, bis sich

[1]) Seitz, Inaug.-Diss. Erlangen 1888.

letzteres nicht mehr gelb färbte, die ätherische Lösung dagegen blaue Fluoreszenz zeigte.

Nach dem Verdunsten des Äthers wurde die in der Schale sich befindende Kristallmasse aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Die hiedurch erzielten Kristalle zeigen den Schmelzpunkt 82° C., sind also identisch mit dem von Döbner und v. Miller[1]) zuerst dargestellten β-Naphtochinaldin, die β-Naphtylamin mit Paraldehyd und konzentrierter Salzsäure in Reaktion brachten.

Die empirische Formelgleichung für die Chinaldisierung ist die folgende:

$$\underline{C_{10}H_7NH_2} + \underline{C_{14}H_{11}N} + H_2 + H_2O$$

$$(C_{10}H_7N = CH \cdot CH_3)_2 + H_2O$$

β-Naphtylamin — β-Naphtochinaldin.

Darstellung der einfachen Anhydroverbindung und Anlagerung von Blausäure an dieselbe.

Mit vollem Rechte konnte man auf die Existenz der einfachen Schiff'schen Base im voraus schliessen, denn wie aus der Arbeit von Professor Dr. v. Miller und Dr. Plöchl zu ersehen ist, konnten bei allen polymeren Formen auch die einfachen Basen ohne Ausnahme als Öle erhalten werden, welche allerdings bei längerem Stehen in die polymeren Formen übergingen.

In der Tat ist es auch hier gelungen, dieselbe darzustellen.

Ihre Bildung ist indes an peinlichste Einhaltung gewisser Operationsbedingungen gebunden; deshalb gebe ich folgende Vorschrift:

---

[1]) B. B. 17, 1711.

12 g β-Naphtylamin wurden mit Äther ein wenig angefeuchtet und das Gemisch bei sehr guter Eiskühlung mit 5 g auf 0° C. abgekühlten Aldehyd auf einmal versetzt.

Momentan trat Auflösung zu einer milchartig gefärbten Flüssigkeit ein, aus der sich nach kurzem Stehen Wasser abspaltete, um sich in ein anfangs leicht-, ganz kurz darauf aber schwerbewegliches Öl zu verwandeln.

War auch schon die Annahme völlig sicher gestellt, in diesem Öle die einfache Anhydroverbindung vor sich zu haben, so wurde dieselbe durch die Tatsache, dass sie Blausäure anlagert, über allen Zweifel gestellt.

Die Einwirkung des Aldehyds auf Naphtylamin erfolgt nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{r} C_{10}H_7N = \left|\begin{array}{l} H_2 \\ O \end{array}\right| = CH \cdot CH_3 \\ \hline H_2O + \underbrace{C_{10}H_7N = CH \cdot CH_3}_{} \end{array}$$

Indes auffallend schnell ändert auch dieses schwerflüssige Öl seine Konsistenz, indem es immer mehr und mehr erstarrt, so dass nach einiger Zeit eine feste, gelblichweisse Masse resultiert.

In der Tat lieferte dieselbe aus Äther umkristallisiert die Ätherbase.

Momentan konnte man auch das Öl erstarren machen durch Reiben mittels eines Glasstabes.

Was die Anlagerung von konzentrierter Blausäure an diese einfache Anhydroverbindung anbetrifft, so musste dieselbe ausgeführt werden, solange das Öl noch als leichtflüssiges vorlag.

Ich brachte deshalb nach dem Versetzen des β-Naphtylamins mit Aldehyd unter starker Kühlung sofort die Blausäure zu und erhielt in quantitativer Ausbeute unter äusserst heftiger Reaktion das Nitril der α-, β-Naphtylamidopropionsäure, das ich auch, wie später gezeigt wird, durch die von v. Miller und Dr. Plöchl angegebene sogenannte indirekte Methode viel eleganter darstellen konnte.

Die nähere Charakteristik desselben erfolgt deshalb weiter unten.

Aufsuchung der Isomeren.

Zum Zwecke der Auffindung raumisomerer Formen von Äthyliden-β-naphtylamin wurden verschiedene Wege eingeschlagen.

1. Durchführung der Kondensation in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und in der Hitze.
2. Durchführung der Kondensation in ganz schwach alkalischer Lösung.
3. Durchführung der Kondensation bei Anwendung des salzsauren Salzes des Naphtylamins in wässeriger Lösung.
4. Umwandlung der Naphtylaminbase durch Jod in absolut ätherischer Lösung.

Die Isomere konnte nicht gefunden werden.

Durchführung der Kondensation in wässriger Lösung.

12 g β-Naphtylamin wurden in $^1/_2$ l Wasser suspendiert und alsdann in einer Schüttelflasche mit 5 g Aldehyd sofort versetzt. Durch fleissiges Schütteln sorgte man für den Eintritt der Reaktion.

Die Einwirkung war auch äusserlich sichtbar. Der sich bildende Körper ballte sich zu einem Klumpen zusammen, der immer härter, resp. spröder wurde, so dass er schliesslich infolge des fortgesetzten Schüttelns zerfiel.

Aus Alkohol umkristallisiert, liefert er die bekannte reine Äthyliden-β-naphtylaminbase.

Wird dieser Körper hierauf aus Äther umkristallisiert, so erhält man die Ätherbase.

Da bei dieser Darstellungsweise zu viel unverändertes β-Naphtylamin zurückblieb, teils auch von Klumpen eingeschlossen wurde, so sollte die Durchführung der Operation in der Wärme am Rückflusskühler vorgenommen werden. Hierbei liess ich den Aldehyd langsam zutropfen, nachdem die Flüssigkeit 50° C. angenommen hatte, und sorgte durch Umschütteln für rasche Vermischung der eingefallenen Tropfen. Bald entstand eine milchartige Flüssigkeit.

Nachdem die Temperatur 80° C. erreicht hatte, wurde langsam erkalten gelassen.

Am Boden hatte sich eine gelblich feste Masse ausgeschieden, die, aus Alkohol umkristallisiert, wiederum die reine Base, aus Äther die Ätherbase lieferte.

Für die Darstellung der Base dürfte dieser Weg wohl zu empfehlen sein, wenn man nicht vorzieht in den Besitz der Ätherbase zu kommen, die sich ja auf sehr einfache und elegante Weise in äusserst reinem Zustande darstellen lässt, und aus der man ja auch jederzeit durch Umkristallisieren in 90%igem Alkohol die Base erhalten kann.

Durchführung der Kondensation in ganz schwach alkalischer Lösung.

Hierbei wurde in 1 %iger alkalischer Lösung ebenfalls in der Wärme in genau derselben Weise wie in heisser wässeriger Lösung gearbeitet.

Hier trat bald Gelbfärbung der Flüssigkeit auf. Am Schlusse hatte sich ein roter, fester Körper am Boden festgesetzt, der von dem anhaftenden Aldehydharz durch Waschen mit Alkohol befreit wurde.

Er löste sich sehr leicht beim Kochen mit viel Wasser auf, welche Erscheinung bekundete, dass die Base nicht mehr vorlag. Aus dieser Lösung fielen beim Erkalten perlmutterglänzende Schuppen vom SmP. 112° aus. Es lag also hier unverändertes β-Naphtylamin vor, sei es nun, dass dieses überhaupt gar nicht mit dem Aldehyd in Reaktion getreten ist sei es, dass die gebildete Base sich in der Wärme durch das anwesende Alkali wieder spaltete.

Einwirkung von Jod auf die Base in wasserfreier ätherischer Lösung.

Durch Behandlung mit Jod in absolut ätherischer Lösung tritt ebenfalls Spaltung der Molekel ein; der Naphtylaminrest sitzt eben zu locker am Kohlenstoff.

Es wurde folgendermassen verfahren:

Zu 5 g in 50 g wasserfreiem Äther gelöster Base wurde in kleinen Portionen die äquimolekulare Menge Jod (3 g), die ebenfalls in 50 g wasserfreien Äther gelöst war, zugegeben.

Schon während der Operation bemerkte man das Auftreten einer dunklen, schmierigen, fest am Glase anhaftenden, amorphen Masse.

Vorteilhaft war es, nach beendigter Operation, die $^1/_4$ Stunde in Anspruch nahm, von dieser Masse zu filtrieren.

Es setzte sich zwar im Filtrat auch wiederum ein weiterer Teil dieser schmierigen Masse ab, indes der grösste Teil war eben doch beseitigt.

Nach dem Stehen über Nacht hatte sich ein fester Körper abgeschieden, der filtriert und mehrmals mit kaltem Wasser ausgelaugt, allmählich in Lösung ging.

Dieser Körper war jodwasserstoffsaures Naphtylamin; denn versetzte man die Lösung mit Ammoniak, so fiel Naphtylamin aus.

Auf dem Filter blieb ein bräunlichgelber Körper zurück, der mit der amorphen, dunklen Masse vereinigt wurde.

Die oben resultierende ätherische Lösung wurde stehen gelassen; es fiel wiederum ein gelblichweisser Körper aus, der in Wasser sich löste und mit Ammoniak wieder Naphtylamin lieferte.

Verhalten der dimolekularen Ätherbase gegen konzentrierte Blausäure.

Nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen lagern die sekundären Basen, obwohl sie noch eine doppelt gebundene C = N-Gruppe enthalten, Blausäure nicht mehr an.

Die von Herrn Dr. Eibner[1]) untersuchte, bitertiäre Valeridenanilinbase hingegen, die noch zwei doppelt gebundene C = N-Gruppen in der Molekel enthält, lagerte hingegen die Bestandteile einer einzigen

[1]) Inaug.-Diss., Erlangen 1892.

Molekel Blausäure an unter Bildung eines Mononitrils.

Die diesbezüglichen von mir angestellten Untersuchungen bei dem bitertiären Äthyliden-β-naphtylamin erbrachten indes wiederum ganz neue, völlig unerwartete Tatsachen:

1. Durch Einwirkung von konzentrierter Blausäure direkt auf die Ätherbase bei gewöhnlicher Temperatur sowohl, als auch beim Erwärmen am Rückflusskühler tritt die Bildung von Nitril nicht, wohl aber diejenige des cyanwasserstoffsauren Salzes der Base ein.

2. Durch mehrstündiges Erhitzen der Base mit konzentrierter Blausäure auf 60° C. im zugeschmolzenen Rohr tritt Spaltung des Moleküls ein.

Einwirkung von konzentrierter Blausäure auf die Ätherbase bei gewöhnlicher Temperatur und beim Erhitzen am Rückflusskühler.

1. Eine Probe der Base wurde in Äther gelöst, mit Blausäure versetzt und einige Tage stehen gelassen, zeitweilig auch erhitzt.

2. Eine zweite Probe der Ätherbase wurde ohne Anwendung von Lösungsmittel mit Blausäure versetzt und drei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

3. Eine weitere Probe ebenfalls ohne Lösungsmittel wurde am Rückflusskühler mit Blausäure einen Tag lang erhitzt.

In den beiden letzten Fällen trat zwar nicht Auflösung ein, indes konnte deutlich der Vorgang einer Reaktion beobachtet werden, denn sofort nach dem Zusammenbringen ballte sich der Körper zu einer weichen, teigigen Masse zusammen, welche allmählich

feste Konsistenz annahm und nicht durch Schütteln, sondern erst durch Behandlung mittels eines Glasstabes zerfiel.

Nach oben besagter Zeit liess ich in allen drei Fällen die Blausäure abdunsten.

Die erste Probe lieferte mir neben etwas Schmiere die Ätherbase.

Die zweite und dritte Probe wurde nach dem Verdunsten der Blausäure behufs völliger Entfernung der letzten Spuren Blausäure sehr sorgfältig mit Wasser gewaschen, alsdann auf einem porösen Tonteller ausgebreitet und drei Tage an der Luft liegen gelassen.

Wurde nun der Körper aus Äther umkristallisiert, so restierte die bekannte Ätherbase und zugleich trat während des Verdunstens des Äthers intensiver Geruch nach Blausäure auf.

Dass der Körper faktisch noch Blausäure enthielt, liess sich auch vor dem Umkristallisieren durch Erhitzen desselben im Reagenzrohr nachweisen. Diese Blausäure konnte wegen des vorhin erwähnten, sehr peinlichen Trocknens dem Körper nicht mehr mechanisch adhärieren, sondern musste mit demselben chemisch gebunden gewesen sein.

Es dürfte die Annahme, dass hier das cyanwasserstoffsaure Salz des Äthyliden-β-naphtylamins vorlag, wohl die einzige richtige Erklärung sein.

Bei Probe 3 hatte sich in ganz minimalen Mengen ein neuer Körper gebildet, der bei der Behandlung mit Äther nicht in Lösung ging. Er zeigt den Schmelzpunkt 191 - 192°. Über seine Natur ist in den sofort folgenden Zeilen die Rede.

Einwirkung von konzentrierter Blausäure auf die Ätherbase im zugeschmolzenen Rohr bei 60° C.

Beim zwölfstündigen Erhitzen der in Äther suspendierten Ätherbase mit konzentrierter Blausäure im zugeschmolzenen Rohr trat allmählich Lösung ein.

Aus dieser Lösung blieb nach dem Verdunsten des Äthers und der Blausäure eine weisse, kristallinische Masse zurück.

Dieselbe war ein Gemenge verschiedener Körper; denn durch Behandeln mit Äther löste sich ein ziemlich grosser Teil, während der andere Teil durch Äther nicht in Lösung zu bringen war.

Dieser letztere, aus 90%igem Alkokol umkristallisiert, fiel in mikroskopischen, an beiden Enden ganz schwach zugespitzten Täfelchen aus, die den Sm.P. 191—192° C. zeigen.

Beim Erhitzen im Reagenzrohr gibt er Blausäure ab.

Mittels konzentrierter Schwefelsäure lässt er sich, wie wir sehen werden, zu einem säureamidartigen Körper verseifen.

Er ist somit ein Nitril.

Analysenresultate.

Die fein gepulverte Substanz wurde, mit sehr viel gepulvertem Kupferoxyd gemengt, verbrannt.

Bei Analyse 2—4 incl. wurde die Substanz in der Reibschale mit dem Kupferoxyd gemengt.

I. 0,2415 g Substanz ergaben beim Verbrennen 0,7115 g Kohlensäure.

II. 0,2444 g Substanz ergaben beim Verbrennen 0,1434 g Wasser.

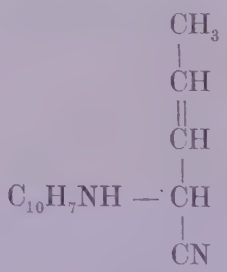
III. 0,3600 g Substanz ergaben beim Verbrennen 41,5 ccm Stickstoff bei 715 mm Barometerstand und 16° C. Temperatur.

IV. 0,1939 g Substanz ergaben beim Verbrennen 22,5 ccm Stickstoff bei 722 mm Barometerstand und 17° C. Temperatur.

V. 0,1944 g Substanz ergaben beim Verbrennen 22,3 ccm Stickstoff bei 723 mm Barometerstand und 22° C. Temperatur.

	Gefunden					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{15}H_{14}N_2$
C	80,35					81,08 %
H		6,50				6,31 „
N			12,59	12,79	12,57	12,61 „

Die Analysen stimmen mit der Zusammensetzung des α-, β-Naphtylamidoangelikasäurenitrils überein, dem folgende Konstitution zukommt.



Es löst sich äusserst schwer in Äther und kaltem Alkohol. Sogar in siedendem Alkohol löst es sich nur langsam und fällt beim Erkalten der Lösung in den oben angegebenen Formen wieder aus.

Wenn sich nun in der Tat das α-, β-Naphtylamido-

angelikasäurenitril gebildet haben sollte, so musste also durch die Blausäure Abspaltung von β-Naphtylamin eingetreten sein.

Folgende Formeln sollen das Gesagte versinnbildlichen:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_7N = CH \cdot CH_3 \\ C_{10}H_7N = CH \cdot CH_3 \end{matrix}\right\} + CNH$$

I.

$$\begin{matrix} C_{10}H_7\overset{\downarrow}{N} = \overset{\leftarrow}{CH} \cdot CH_3 \\ \hline C_{10}H_7N = CH \cdot CH_3 \\ H_2 \quad O \end{matrix} + CNH$$

II.

$$\begin{matrix} C_{10}H_7N - CH \cdot CH_3 \\ \quad | \quad\ | \\ \quad H \quad CN \end{matrix} + \quad OCH \cdot CH_3 \quad + C_{10}H_7NH_2.$$

III.

$$\begin{matrix} C_{10}H_7NH - CH \cdot CH = CH \cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\ | \\ \qquad\qquad CN \end{matrix} + H_2O + C_{10}H_7NH_2.$$

Da es sich nun zunächst darum handelte, den experimentellen Beweis für die Richtigkeit des Gesagten zu liefern, so musste β-Naphtylamin, das ja, wie aus den Formeln ersichtlich ist, nebenbei auftreten musste, nachgewiesen werden können.

Es wurde zu diesem Zwecke der oben durch Behandeln mit Äther in Lösung gegangene Teil benützt.

Ich liess den Äther verdunsten und wusch hierauf den Rückstand, um ja völlig sicher zu gehen, ganz oberflächlich mit Äther und filtrierte vom ungelösten Teil ab - dadurch konnte ja nur etwas

Naphtylamin in Lösung gehen, weil das Nitril äusserst schwer löslich ist. —

Nach dem Verdunsten des Äthers ging bei der Destillation mit Wasserdämpfen β-Naphtylamin in reichlicher Menge über.

Auf diese Weise war der qualitative Nachweis erbracht.

Auch quantitativ liess sich derselbe erbringen, indem sowohl Naphtylamin als auch Nitril in gewünschter Ausbeute erhalten werden konnten.

Verseifung des α-, β-Naphtylamidoangelikasäurenitrils.

Die nach der Tiemann'schen Methode durchgeführte Verseifung mit konzentrierter Schwefelsäure lieferte in völlig quantitativer Ausbeute das Säureamid.

Hier war die Temperaturerhöhung beim Eintragen des Nitrils in die Säure eine sehr minimale, weshalb die sonst gebotene Vorschrift langsamen Eintragens ausser acht gelassen werden durfte.

Nach beendigtem Eintragen wurde vier Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und die nach dieser Zeit eingetretene Lösung mit Wasser verdünnt, um alsdann mit Ammoniak übersättigt zu werden.

Der ausgefallene weisse, voluminöse Körper konnte hierauf von der überstehenden Flüssigkeit abfiltriert werden. Das Filtrat zeigte schwach indigblaue Fluorescenz.

Nachdem der Filterinhalt gut ausgewaschen war — die Waschwässer zeigen die bekannte blauviolette Fluoreszenz — wurde derselbe aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Man erzielte dadurch ein Haufwerk rein weisser, miteinander verfilzter Kriställchen, die sich unter dem Mikroskop als äusserst feine, an den beiden Enden abgestumpfte Lamellen zu erkennen gaben und den Sm.P. 204° C. besitzen.

Auch aus Benzol lässt sich der Körper leicht und schön umkristallisieren.

Analysenergebnisse.

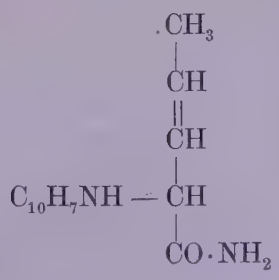
Zur Analyse wurde über Schwefelsäure getrocknete Substanz verwendet. Inniges Vermischen mit sehr viel gepulvertem Kupferoxyd war nötig.

I. 0,2170 g Substanz ergaben beim Verbrennen 0,5930 g Kohlensäure.

II. 0,3212 g Substanz ergaben beim Verbrennen 34,8 ccm Stickstoff bei 17° C. Temperatur und 721 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{15}H_{16}N_2O$
C	74,53		75,00 %
H			6,666 „
N		11,97	11,666 „

Die Analyse bestätigt also das Vorhandensein des Säureamids der α-, β-Naphtylamidoangelikasäure von der Form:



Überführung des Säureamids in die α-,β-Naphtylamidoangelikasäure.

Die beim Versetzen des vorhin beschriebenen Säureamids mit ziemlich viel verdünnter Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,1 g momentan eingetretene Lösung wurde während 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt.

Beim Erkalten schieden sich bräunlich gefärbte Kriställchen von grosser Reinheit aus, die unter dem Mikroskop als kleine Säulchen sich charakterisierten.

Dieselben, in Wasser unlöslich, wurden nun peinlich mit Wasser gewaschen.

Sie schmelzen bei 232—234° C. unter Bräunung und Zersetzung.

Das Säureamid lag also nicht mehr vor; allerdings konnte es noch das salzsaure Salz desselben sein.

Dass nun in der Tat der Verseifungsprozess stattgefunden hatte, lehrte die Tatsache, dass sich eine Probe in einem Tropfen wässerigen Ammoniaks löste.

Der Umstand, dass der Körper beim Erhitzen im Reagenzrohr keine Salzsäure abspaltete, bedeutete mir, dass nicht das Chlorhydrat der Säure, sondern letztere selbst ausgefallen war.

Hierzu kam als weitere Bestätigung folgende Tatsache: Beim Übersättigen des Filtrats mit einigen Tropfen äusserst konzentrierten Alkalis trat lediglich eine kleine, sich ausscheidende Verunreinigung auf.

Das nun jetzt erhaltene, violblau fluoreszierende Filtrat schied beim Ansäuern mit Essigsäure einen weissen Körper aus, der nach dem Umkristallisieren aus äusserst verdünntem Alkohol ebenfalls den Sm.P. 232—234° C. aufwies.

Die Analyse setzte endlich die ausgesprochene Ansicht ausser allen Zweifel.

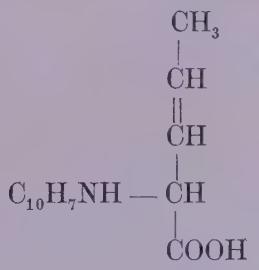
Analysenergebnisse.

Zur Analyse verwendete ich lufttrockene Substanz, die in der Reibschale mit sehr viel gepulvertem Kupferoxyd sorgfältig verrieben wurde.

0,3591 g Substanz ergaben beim Verbrennen 20,1 ccm Stickstoff bei 19° C. Temperatur und 723 mm Barometerstand.

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{15}NO_2$
N 6,14	5,81 %

Die Analyse stimmt also mit der Zusammensetzung der α-, β-Naphtylamidoangelikasäure von der Form:



in zufriedenstellender Weise überein.

In Wasser ist dieselbe unlöslich, desgleichen in Äther.

Sehr leicht löst sie sich in 90%igem Alkohol, besonders bei Anwendung der Siedehitze.

Indirekte Darstellung von α-, β-Naphtylamidopropionsäurenitril vom Sm.P. 138—139° C.

Das schon weiter oben erhaltene Nitril der α-, β-Naphtylamidopropionsäure vom Sm.P. 138—139° C. liess sich durch die von Professor Dr. v. Miller und

Dr. J. Plöchl angegebene sogenannte indirekte Methode sehr schön und leicht darstellen.

Man suspendierte 20 g β-Naphtylamin in Äther. Ratsam war es, ziemlich viel von diesem Lösungsmittel anzuwenden, da sonst die später eingetretene Reaktion allzu stürmisch verlaufen wäre.

Nach dem Abkühlen des Gemisches wurde die dreifach berechnete Menge Blausäure zugegeben, und nun liess man unter starker Eiskühlung etwas mehr als die berechnete Menge Acetaldehyd langsam zutropfen.

Die hierbei eingetretene Erwärmung liess es geboten erscheinen, diese Operation am Rückflusskühler auszuführen.

Es trat zunächst Auflösung ein und gleich darauf erfolgte die Ausscheidung eines weissen Körpers, der, aus 90%igem Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 138—139° C. zeigt, das gewünschte Nitril darstellt und folgende Analysenresultate ergab:

Analysenergebnisse.

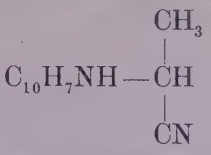
Zur Analyse wurde der fein gepulverte, über Schwefelsäure getrocknete Körper auf eine sehr lange Schicht gepulverten Kupferoxyds verteilt.

I. 0,1965 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,5712 g Kohlensäure und 0,1137 g Wasser.

II. 0,1952 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 26,7 ccm Stickstoff bei 720 mm Barometerstand und 24° C. Temperatur.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{13}H_{12}N_2$
C	79,28		79,59 %
H	6,41		6,12 „
N		14,60	14,28 „

Das Nitril hat folgende Konstitutionsformel:



In Petroläther ist es unlöslich. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es schwer löslich in 90%igem Alkohol, etwas leichter in Eisessig, Benzol und noch leichter in Chloroform.

In der Siedehitze hingegen löst es sich sehr leicht in diesen vier Lösungsmitteln und fällt beim Erkalten einer solchen konzentrierten Lösung wieder aus und zwar aus der alkoholischen Lösung in schönen farblosen, unregelmässig ausgebildeten Lamellen, die die Grösse von $^1/_2$ cm erreichen.

In kaltem Ligroin ist das Nitril unlöslich, schwerlöslich in siedendem und kristallisiert beim Erkalten dieser Lösung in sehr zarten, $^1/_2$ cm langen, zu Büscheln gruppierten Nädelchen aus.

Verseifung des Nitrils zum α-, β-Naphtylamidopropionsäureamid.

Die Überführung des Nitrils in das Säureamid wurde durch konzentrierte Schwefelsäure bewerkstelligt nach der Methode von Tiemann, indem man in die konzentrierte Schwefelsäure das Nitril portionenweise eintrug. Ich konnte hierbei die in anderen Fällen immer beobachtete hohe Erwärmung nicht konstatieren.

Nach zweitägigem Stehen hatte sich alles Nitril gelöst und war die Verseifung beendigt, was daran sich zu erkennen gab, dass ein Tropfen der Lösung, in Wasser gebracht, keine Trübung mehr erzeugte, sondern nur eine blaue prachtvolle Fluoreszenz.

Nun wurde zum Zwecke der Ausfällung des Säureamids die Lösung in Wasser gegossen und hierauf mit Ammoniak neutralisiert.

Wenn auch bei dieser Operation die Temperatur 20° C. nie überstieg, so resultierte doch immer eine wachsweiche, fadenziehende Masse, die indes durch langes Reiben mittels eines Glasstabes in der vorhandenen Lösung vollkommen kristallinisch wurde und sich nach $^1/_2$tägigem Stehen schön kristallinisch absetzte.

Die erzielte Ausbeute liess zu wünschen übrig.

Nach dem Absaugen und Auswaschen wurde der Körper aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält Kristalle, die den Sm.P. 187—188° C. zeigen.

Analytische Ergebnisse.

Die Substanz wurde über Schwefelsäure getrocknet.

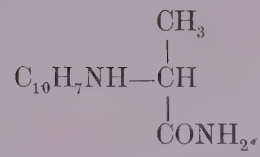
I. 0,2805 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,7446 g Kohlensäure.

II. 0,2450 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,1499 g Wasser.

III. 0,2030 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 25,2 ccm Stickstoff bei 722 mm Barometerstand und 20° C. Temperatur.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{13}H_{14}N_2O$
C	72,39			72,89 %
H		6,81		6,54 „
N			13,36	13,08 „

Die Analyse stimmt also mit der Zusammensetzung des Säureamids der α-, β-Naphtylamidopropionsäure überein.



Das Säureamid ist äusserst schwierig löslich in Äther und in 90%igem Alkohol bei Zimmertemperatur; leicht löst es sich dagegen in letzterem Lösungsmittel bei Anwendung der Siedehitze.

Die alkoholische als auch ätherische Lösung zeigen intensiv violblaue Fluoreszenz.

In Spuren löst es sich mit schwach blauer Fluoreszenz in kaltem Wasser, ein klein wenig besser in siedendem.

Schwer löst es sich selbst in der Siedehitze in Chloroform und noch schwerer in siedendem Benzol.

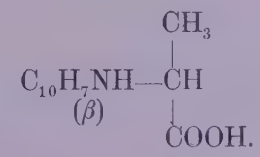
In kaltem Benzol ist es unlöslich.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich leicht in Eisessig und ganz besonders leicht in der Siedehitze.

Die Chloroform-, die Benzol- und die Eisessiglösung zeigen keine Fluoreszenz.

Aus der gesättigten, heissen alkoholischen Lösung fällt es beim Erkalten in säulenförmigen Kriställchen wieder aus.

Überführung des Säureamids in die α-, β-Naphtylamidopropionsäure.



Um nun zur zugehörigen Säure zu gelangen, wurde die Verseifung des Säureamids durch alkalische Agentien vorgenommen.

Da das Säureamid von 50 %iger Natronlauge selbst beim Erwärmen nicht oder nur schwach angegriffen wurde, so gab ich unter Fortsetzung des Erhitzens solange festes Natronhydrat hinzu, bis die Masse ein breiartiges Aussehen darbot.

Massenhafte Entwicklung von Ammoniak war alsbald zu konstatieren.

Als dieselbe nachgelassen hatte, liess ich die Masse erkalten und verdünnte mit viel Wasser.

Da sich hiebei nicht völlige Lösung einstellte, war Filtration nötig.

Der ungelöste Körper konnte ja nur unverändertes Säureamid oder ein tiefergehendes Zersetzungsprodukt sein.

Aus dem Filtrat schied sich nach dem Übersättigen mit Essigsäure ein weisser Körper ab, der aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, warzenförmige Kristallaggregate bildete.

Die Ausbeute ist befriedigend.

Wie die Analysenresultate bezeugen, liegt in diesem Körper die α-,β-Naphtylamidopropionsäure vor.

Analysenergebnisse.

Die Säure, über Schwefelsäure getrocknet, kam bei Analyse I und II mit sehr viel gepulvertem Kupferoxyd gemengt zur Anwendung.

I. 0,2520 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,6648 g Kohlensäure.

II. 0,3548 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 22,1 ccm Stickstoff bei 711 mm Barometerstand und 22° C. Temperatur.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{13}H_{13}NO_2$
C	71,95		72,55 %
H			6,05 „
N		6,63	6,51 „

Die Säure schmilzt bei 172—173° C. unter Zersetzung.

In Spuren löst sie sich in kaltem Wasser, ein klein wenig besser in der Siedehitze.

Schwer löslich ist sie auch in Äther.

90 %iger Alkohol vermag sie verhältnismässig leicht in Lösung zu bringen.

Erwähnte Lösungen zeigen blaue Fluorescenz.

Unlöslich ist sie in kaltem Benzol und Chloroform und nur sehr schwer löst sie sich in diesen Lösungsmitteln bei Anwendung der Siedehitze.

Einige Reaktionen der Säure.

Die Säure hat sowohl basischen, als auch sauern Charakter, sie löst sich sowohl in verdünnten Lösungen ätzender und kohlensaurer Alkalien, in wässerigem Ammoniak als auch in verdünnten Säuren.

Die neutral reagierende Lösung des Ammoniaksalzes zeigt folgende Reaktionen:

Mit Eisenchlorid entsteht ein kaffeebrauner flockiger Niederschlag.

Cobaltnitratlösung erzeugt eine rosafarbene, amorphe, luft- und lichtbeständige Ausfällung.

Nickelsalzlösung bewirkt eine bläulichweisse, flockige Ausscheidung.

Durch Silbernitrat wird die Ausfällung eines weissen, käsigen Niederschlages bewirkt, der beim Stehen infolge Reduktion zu metallischem Silber sich allmählich schwarz färbt.

Diese Zersetzung lässt sich durch Erhitzen beschleunigen; man erhält hiebei einen schönen Silberspiegel.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt die Fällung eines gelblichweissen käsigen Niederschlages, der beim mehrtägigen Stehen an der Luft sich nicht verändert; durch Erhitzen tritt Schwarzfärbung ein, und es setzt sich ein grauschwarzes Pulver — metallisches Quecksilber — ab. Also Spiegelbildung ist hier nicht zu konstatieren.

Salpetersaures Quecksilberoxyd ergibt einen hellgelben, amorphen Niederschlag.

Essigsaures Blei erzeugt eine fleischfarbene, amorphe Fällung.

Durch Kupfernitrat wird die Bildung einer grünen flockigen Ausscheidung hervorgerufen.

Kurze Angabe der Hauptergebnisse.

1. Benzyliden-p-toluidin ist eine einfach molekulare tertiäre basische Verbindung.

2. Sie ist befähigt, Blausäure anzulagern und so das Phenylparatoluidoessigsäurenitril zu bilden, das durch Verseifung in Säureamid und Säure übergeführt werden kann.

3. Sie konnte von mir nicht in eine isomere Base umgelagert werden.

4. Anhydrosalicylaldehydanilin ist eine tertiäre Base von einfachem Molekulargewicht.

5. Durch Behandlung mit Blausäure entsteht das Orthooxyphenylessigsäurenitril, dessen Verseifungsprodukte amorph sind.

6. Die einfach molekulare Anhydroäthyliden-β-naphtylaminbase ist ein nur vorübergehend existenzfähiges Öl.

7. Sie lagert die Bestandteile einer Molekel Blausäure an und bildet das α-, β-Naphtylamidopropionsäurenitril vom Sm.P. 138—139° C., dessen Verseifungsprodukte — Säureamid und Säure — gut kristallisierende Körper darstellen.

8. Sie polymerisiert sich beim kurzen Stehen zu einem festen Körper, der bitertiär ist und mit einem Molekül Äther kristallisiert.

9. Dieses Polymere zeichnet sich durch keine grosse Beweglichkeit des Moleküls aus. Verdünnte Säuren, Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid und auch Jod führen Spaltung des Molekularkomplexes herbei, weil eben der $C_{10}H_7N$rest zu locker in der Verbindung sitzt.

10. Durch konzentrierte Blausäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht das cyanwasserstoffsaure Salz der Base. Beim Erhitzen auf 60 ° C. im zugeschmolzenen Rohr tritt Spaltung der Molekel ein.

11. Konzentrierte Salzsäure bildet das β-Naphtochinaldin.

12. Eine stereoisomere Form konnte weder durch Änderung der Bildungsbedingungen noch durch Umlagerungsversuche erhalten werden.

Lebenslauf.

Als Sohn der Mühlarztenseheleute Mathäus und Katharina Kless (geb. Schmitzer) am 20. August 1868 zu Dillingen (Bayern) geboren, wurde ich nach katholischem Ritus getauft und erhielt die Namen Friedrich Mathäus.

Sechs Jahre besuchte ich die Werktagsschule in München, absolvierte dortselbst die K. Ludwig-Kreisrealschule und bestand dann auch die für die Zulassung zum Lehrberuf in Chemie und beschreibende Naturwissenschaften an den Mittelschulen Bayerns noch weiter vorgeschriebene Prüfung am K. Realgymnasium in München.

Dem akademischen Studium widmete ich an der Technischen Hochschule und der Universität München vierzehn Semester.

1894 unterzog ich mich der Lehramtsprüfung in Chemie und 1895 jener in den beschreibenden Naturwissenschaften.

Meine Anstellung im bayrischen Staatsdienste erhielt ich am 11. Nov. 1894, an welchem Tage ich als

Lehramtsassistent an die K. Realschule Gunzenhausen beordert wurde. Nach nicht ganz zwei Jahren wurde mir durch Allerhöchste Gnade die an genannter Realschule neuerrichtete Lehrstelle für Chemie und beschreibende Naturwissenschaften übertragen, welche ich zur Zeit noch inne habe.